

54) PRODUCTION OF ACRYLIC ACID

(19) 국가 (Country) : JP (Japan)

(11) 공개번호 (Publication Number) : 2000-016961 (2000.01.18) ▶ 日本語/한글(JP)
▶ 현재진행상태보기

(13) 문헌종류 (Kind of Document) : A (Unexamined Publication)

(21) 출원번호 (Application Number) : 1998-181867 (1998.06.29)

(75) 발명자 (Inventor) : TANIMOTO MICHIO, KIMURA NAOMASA, KAWAJIRI TATSUYA

(73) 출원인 (Assignee) : NIPPON SHOKUBAI CO LTD,

대표출원인명 : NIPPON SHOKUBAI (A00076)

(57) 요약 (Abstract) :
 PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing acrylic acid from propylene by a one-stage reaction method simply, inexpensively and stably.
 SOLUTION: One reactor is packed with at least two kinds of catalysts, to be more precise, at least one kind of a first-stage catalyst (a catalyst for forming mainly acrolein from propylene) and at least one kind of a second-stage catalyst (a catalyst for forming acrylic acid from acrolein) and propylene is brought into contact with the catalysts to carry out a vapor-phase oxidation.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(51) 국제특허분류 (IPC) : C07C-051/25 ; B01J-023/88 ; C07C-057/05 ; C07B-061/00

C07C-051/25
 B01J-023/88 Z
 C07C-057/05
 C07B-061/00 300

테마코드 : 4G069; 4H006; 4H039

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-16961

(P2000-16961A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 C 51/25		C 0 7 C 51/25	4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/88		B 0 1 J 23/88	Z 4 H 0 0 6
C 0 7 C 57/05		C 0 7 C 57/05	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-181867

(22) 出願日 平成10年6月29日 (1998. 6. 29)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 谷本 道雄

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 木村 直正

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 川尻 達也

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 一段階反応方法により、プロピレンからアクリル酸を、簡便かつ安価に、しかも安定して製造する方法を提供する。

【解決手段】 1つの反応器に少なくとも2種類の酸化触媒、詳しくは少なくとも1種の前段触媒（プロピレンから主としてアクロレインを生成する触媒）および少なくとも1種の後段触媒（アクロレインからアクリル酸を生成する触媒）を充填し、これにプロピレンを接触させて気相酸化を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレンを接触気相酸化して一段階でアクリル酸を製造するに当り、反応器に少なくとも2種類の酸化触媒を充填することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

【請求項2】 少なくとも1種類の前段触媒と少なくとも1種類の後段触媒とを充填する請求項1記載の方法。

【請求項3】 前段触媒と後段触媒の容量比（前段触媒／後段触媒）が0.5/1～10/1である請求項2記載の方法。

【請求項4】 気相酸化を実質的に均一な温度条件下に行う請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアクリル酸の製造方法、詳しくはプロピレンから一段階の接触気相酸化反応によりアクリル酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プロピレンの接触気相酸化によりアクリル酸を製造することは広く工業的に行われている。しかし、一段階での接触気相酸化は、収率および生産性がともに低いので、現在では、プロピレンを酸化して主としてアクロレインを生成する酸化触媒とアクロレインを酸化してアクリル酸を生成する酸化触媒とをそれぞれ独立した2つの反応器に充填して、前段反応と後段反応とからなる二段階反応によりアクリル酸を製造することが行われている。

【0003】しかし、二段階反応方法では、前段および後段に用いる触媒のそれぞれに好適な条件を設定するため、プラントの運転管理が煩雑となるだけでなく、前段反応の主生成物であるアクロレインの後反応を防止するために生成ガスを急冷する必要があり、設備費用などの負担となっている。さらに、急冷した前段反応の生成ガスを後段反応の原料として供するに当たり、再び加熱する必要があり、エネルギー的なロスも著しく製造コストを増加させる原因となっている。

【0004】これらの問題に対して、特開昭54-21966号公報には、熱交換型反応器を用い、熱媒体を循環させるシェル側を遮蔽板によって2つの空間に分け、異なる温度に制御された反応管にそれぞれ異なる触媒を充填して、酸化反応を行う方法が開示されている。しかし、この方法は、温度調整のために2つの触媒層の間に充填する不活性物質を含め、触媒の充填が煩雑で困難となるだけでなく、異なる2つの温度域を管理するため設備費用などの負担が残るなどの問題があつて、必ずしも十分満足できるものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】かくして、本発明の目

Mo a Bi b Fe c Ad Be c f D g O x

ここで、Moはモリブデン、Biはビスマス、Feは

的は、現在の二段階反応方法に代わる一段階反応方法によるアクリル酸の製造方法であつて、上記公知の一段階反応方法の問題点を解決した、簡便かつ安価に、しかも安定してアクリル酸を製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、プロピレンから一段階でアクリル酸を製造する方法について鋭意研究した結果、1つの反応器に、プロピレンを酸化して主としてアクロレインを生成する触媒およびアクロレインを酸化してアクリル酸を生成する触媒を混合して充填し、これにプロピレンを導入して酸化反応を行うと、簡便かつ安価に、しかも安定してアクリル酸を製造できることを知り、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、プロピレンを接触気相酸化して一段階でアクリル酸を製造するに当り、反応器に少なくとも2種類の酸化触媒を充填することを特徴とするアクリル酸の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明では、1つの反応器に少なくとも2種類の酸化触媒を充填して気相酸化を行う。なかでも、プロピレンを気相酸化して主としてアクロレインを生成する、ないしは主としてアクロレインを生成するに好適な、少なくとも1種類の酸化触媒（本発明においては、この酸化触媒を「前段触媒」という）と、アクロレインを気相酸化してアクリル酸を生成する、ないしはアクリル酸を生成するに好適な、少なくとも1種類の酸化触媒（本発明においては、この酸化触媒を「後段触媒」という）とを充填して気相酸化を行うのが好ましい。

【0009】前段触媒および後段触媒の種類には特に制限はなく、前段触媒は、プロピレンを気相酸化して主としてアクロレインを生成し得るものであり、また後段触媒は、アクロレインを気相酸化してアクリル酸を生成し得るものであれば、いずれも使用することができる。例えば、前段触媒としては、鉄、モリブデンおよびビスマスを含む複合酸化物を、また後段触媒としては、バナジウムを必須成分とする触媒を挙げることができる。したがって、本発明の前段触媒および後段触媒は、それぞれ、二段階反応方法によってアクリル酸を製造する際に前段工程および後段工程で現在一般に用いられている、いわゆる前段触媒および後段触媒を包含するものである。

【0010】前段触媒の一具体例としては、次の一般式(1)で表される触媒を挙げることができる。

【0011】

・ ・ (1)

鉄、Aはコバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも

も1種の元素、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Cはタングステン、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタンから選ばれる少なくとも1種の元素、Dはリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガ、ヒ素および亜鉛から選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素を表し、それぞれの元素比は、 a

$$MoaVbAcBdCeDfOx$$

ここで、Mはモリブデン、Vはバナジウム、Aは銅、コバルト、ビスマスおよび鉄から選ばれる少なくとも1種の元素、Bはアンチモン、タングステンおよびニオブから選ばれる少なくとも1種の元素、Cはケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタンから選ばれる少なくとも1種の元素、Dはアルカリ金属、アルカリ土類金属、タリウム、リン、テルル、スズ、セリウム、鉛、マンガおよび亜鉛から選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素を表し、それぞれの元素比は、 $a=1.2$ としたとき、 $b=0.1 \sim 1.0$ 、 $c=0.1 \sim 2.0$ 、 $d=0.1 \sim 2.0$ 、 $e=0.001 \sim 1.0$ 、 $f=0 \sim 3.0$ 、 x はそれぞれの元素の酸化状態によって定まる数値を表す。

【0014】これら触媒の調製法には特に制限はなく、一般に知られている方法によって製造することができる。例えば、原料としては、各元素の酸化物、水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩などの塩類のほか、これらの塩類、水酸化物または酸化物の水溶液、ゾルなどを用いることができる。触媒の形状も、円柱状、リング状、球状などのほか、不定形であってもよく、また必要に応じて、不活性担体などに担持しても、あるいは有効成分を適当な方法で成型して用いてもよい。さらに、上記の成分以外にも、成型助剤、補強剤などの目的で、各種のグラスファイバーや各種のウイスキーなどを用いてもよい。

【0015】前段触媒と後段触媒との使用割合については、前段触媒/後段触媒(容量比)が $0.5/1 \sim 1.0/1$ 、特に $0.8/1 \sim 8/1$ となるようにするのがよい。したがって、本発明の方法のなかでも、一般式

(1) で表される少なくとも1種の前段触媒と一般式

(2) で表される少なくとも1種の後段触媒とを、前段触媒/後段触媒(容量比) $=0.5/1 \sim 1.0/1$ の割合で反応器に充填して、プロピレンの気相酸化を行うのが好ましい。

【0016】本発明で用いる反応器には特に制限はなく、例えば、多管式熱交換型反応器、流動床型反応器、移動床型反応器などを使用することができる。これらのなかでも、多管式熱交換型反応器が好適に用いられる。多管式熱交換型反応器を用いる場合、直径 $8 \sim 40$ mm、好ましくは $10 \sim 35$ mmの反応管が用いられる。反応管の長さは、関連機器の能力などに応じて決められるが、 $1 \sim 8$ m、好ましくは $1.5 \sim 7$ mの範囲で適宜選ぶことができる。反応管のシェル側に導入する熱媒体

$=1.2$ としたとき、 $b=0.1 \sim 1.0$ 、 $c=0.1 \sim 2.0$ 、 $d=2 \sim 2.0$ 、 $e=0.001 \sim 1.0$ 、 $f=0 \sim 3.0$ 、 $g=0 \sim 4$ 、 x はそれぞれの元素の酸化状態によって定まる数値を表す。

【0012】後段触媒の一具体例としては、次の一般式(2)で表される触媒を挙げることができる。

【0013】

・ ・ (2)

の種類およびその循環方法などについては特に制限はない。

【0017】本発明の特徴の一つは、気相酸化を実質的に均一な温度条件下で行う点にある。つまり、本発明の方法は、熱媒体の温度を反応管の長さ方向に実質的に均一に保持して行うものであり、この際、 10°C 程度までの温度勾配の発生は許容される。したがって、本発明の「実質的に均一な温度条件」とは、上記の温度勾配を含めた温度条件を意味する。このように、本発明の方法においては、反応管のシェル側に実質的に一定温度の熱媒体を導入・循環させながら一段階で酸化反応を行うことができるので、前記特開昭54-21966号公報記載の方法におけるような、シェル側に遮蔽板を設けて2つの異なる温度の反応域を設けることに伴う種々の問題を解決することができる。

【0018】本発明にしたがって少なくとも2種類の酸化触媒を反応器に充填する方法については特に制限はなく、各種の態様にしたがって充填することができる。例えば、前段触媒および後段触媒の2種類の触媒を用いる場合、(1)前段触媒と後段触媒とを均一に混合して充填する、(2)原料ガス導入側に前段触媒を高濃度で充填し、反応ガス出口側に後段触媒を高濃度で充填するなど、前段触媒と後段触媒との割合を反応ガスの流れ方向に沿って適宜変更して充填する、(3)原料ガス導入側に前段触媒を、反応ガス出口側に後段触媒を充填して、2層とする、(4)前段触媒と後段触媒とを交互に積層して充填する、など各種の充填方法を採用することができる。また、不活性物質を適宜組み合わせ使用することもできる。例えば、前段触媒および/または後段触媒の一部を不活性物質で希釈してもよい。さらに、前段触媒および/または後段触媒の成分、調製方法または焼成条件などを変更して活性の異なる前段触媒および/または後段触媒を調製し、これを組み合わせで充填してもよい。

【0019】反応器に充填する少なくとも2種類の触媒に関し、その比重の比を $0.5/1 \sim 2/1$ の範囲内に調整するか、またはその平均粒径の比を $0.5/1 \sim 2/1$ の範囲内に調整するか、あるいは比重の比および平均粒径の比をとともに上記範囲内に調整するのが好ましい。比重の比が小さすぎたり、または大きすぎたり、もしくは平均粒径の比が小さすぎたり、または大きすぎたりすると、均一な充填が行えなかったり、使用中に触媒

の極端な遍在化を招くことになる。

【0020】本発明の方法を実施する際の条件については特に制限はなく、通常、250～350℃の温度、常圧ないし加圧下、通常、常圧で行うことができる。プロピレンは、一般の二段階反応方法におけるように、窒素、水蒸気、プロパンなどの飽和炭化水素、またはプラントの排ガスなどと混合して、所定の組成を有する原料ガスとして反応器に導入すればよい。

【0021】

【発明の効果】本発明の方法によれば、プロピレンから一段階反応方法によりアクリル酸を簡便かつ安価に、しかも安定して製造することができる。

【0022】本発明の方法によれば、従来の一段階反応方法に比べてアクリル酸を高収率で製造することができる。また、シェル側に遮蔽板を設ける一段階反応方法に比べても、操作、設備費用などの面で有利であり、製造コストを低減させることができる。

【0023】本発明の方法は、従来の二段階反応方法に比べて、設備費用、エネルギーコストなどの面で有利であり、製造コストを低減させることができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0025】調製例1

（前段触媒の調製）水1500mlを加熱・攪拌しつつ、これにモリブデン酸アンモニウム1062gおよびパラタングステン酸アンモニウム270gを溶解した。この溶液に、別に硝酸コバルト700gを200mlの蒸留水に溶解した溶液と、硝酸第二鉄243gを200mlの蒸留水に溶解した溶液と、硝酸ビスマス292gを濃硝酸60mlを加えて酸性にした蒸留水300mlに溶解した硝酸塩溶液とを混合して調製した混合液を滴下した。引き続き、20%シリカゾル溶液226gおよび水酸化カリウム1.68gを150mlの蒸留水に溶解した溶液を加えた。このようにして生成した懸濁液を加熱・攪拌し、蒸発させた後、直径5mmの円柱状に成型し、空気流通下に最高温度450℃で焼成し触媒（1）を得た。この触媒（1）の酸素を除く組成比は次のとおりであった。

【0026】

Co4.8Fe1.2Bi1.2W1.0Mo12Si1.5K0.06

（後段触媒の調製）蒸留水3000mlを加熱・攪拌しながら、これにモリブデン酸アンモニウム1014g、パラタングステン酸アンモニウム323gおよびメタバナジン酸アンモニウム224gを溶解させた。この溶液に、硝酸銅231gを500mlの蒸留水に溶解した溶液と酸化チタン38gとを加えて混濁液を得た。この混濁液に平均粒径4～5mm、比表面積1m²/g以下の市販のシリカアルミナ担体1000mlを加え、攪拌しながら蒸発・乾固させ、触媒成分を担体に担持させた

後、空気雰囲気下、400℃で6時間焼成して触媒

（2）を得た。この触媒（2）の酸素を除く組成比は次のとおりであった。

【0027】Mo12V4W2.5Cu2Ti3

調製例2

（前段触媒の調製）調製例1の触媒（1）の調製において、硝酸コバルトの一部を硝酸ニッケルに換え、新たに酸化ニオブを加えた以外は同様にして触媒（3）を調製した。この触媒（3）の酸素を除く組成比は次のとおりであった。

【0028】Co4.5Ni1.2Fe1.2Bi1.2W1.0Mo12Si1.5Nb1K0.06

（後段触媒の調製）調製例1の触媒（2）の調製において、酸化チタンに換えて酸化ジルコニウムと五酸化アンチモンを加えた以外は同様にして触媒（4）を調製した。この触媒（4）の酸素を除く組成比は次のとおりであった。

【0029】Mo12V4W2.5Cu2Sb1Zr2

調製例3

調製例1に準じて次の組成（酸素を除く）を有する前段触媒および後段触媒を調製した。

【0030】（前段触媒）

触媒（5）：Mo12Bi3.2Fe0.8Co5Ni1Rb0.02Cs0.01Zr2Nb0.5P0.1

触媒（7）：Mo12Bi2.4Fe3Co4Ni2Na0.01K0.03Ca0.01Ti1Sb0.1Ce0.5

触媒（9）：Mo12Bi4Fe1Co6Ni0.5Cs0.05Ba0.1Ca0.1Si1.3Mn0.2Nb0.1

触媒（11）：Mo12Bi1.5Fe2.5Co7K0.03Ti0.01Al2Pb0.1

触媒（13）：Mo12Bi0.8Fe4Co5Ni2Rb0.05Be0.1Mg0.03Al2Ti0.5P0.1Zn0.1Sn0.1

（後段触媒）

触媒（6）：Mo12V5Cu2Bi0.5Sb1Nb1Zr0.5Ce1P0.1

触媒（8）：Mo12V3Cu2Fe1W0.5Sb2Nb0.1Al0.2Si0.1Sr0.05Ti0.05

触媒（10）：Mo12V6Cu0.5Bi0.5W1Sb3Zr0.05Ca0.1Ba0.1P1

触媒（12）：Mo12V5Fe2.5Bi0.2Nb2W0.2Zr0.1Ti2Co0.5Sn0.1Mn0.1

触媒（14）：Mo12V5Cu4W0.1Sb0.5P1Cs2.5Ce0.5

実施例1

実質的に均一な温度に保たれた溶融塩浴に浸された、内径25mm、長さ2000mmのステンレス鋼製の反応管に、触媒（1）と触媒（2）とを1：1（容量比）で混合し、層長が1000cmになるように充填した。この反応管にプロピレン5容量%、空気65容量%、残り水蒸気からなる反応ガスを空間速度2000（1/h

r) にて供給して酸化反応を行った。

【0031】反応温度310℃の条件下において、プロピレン転化率92%、アクリル酸収率73%の値を得た。さらに、この反応を2000時間継続させたところ、反応温度315℃にてプロピレン転化率92.5%、アクリル酸収率74%であった。

【0032】なお、以下の実施例および比較例を含めて、プロピレン転化率およびアクリル酸収率は以下の式により求めた。

【0033】プロピレン転化率(モル%) = (反応したプロピレン量/供給したプロピレン量) × 100

アクリル酸収率(モル%) = (生成したアクリル酸量/供給したプロピレン量) × 100

実施例2

実施例1において、触媒(1)と触媒(2)とを4:1(容量比)で混合した以外は実施例1と同様にして酸化反応を行った。

【0034】反応温度315℃の条件下において、プロピレン転化率95%、アクリル酸収率76%の値を得た。さらに、この反応を2000時間継続させたところ、反応温度318℃にてプロピレン転化率95.5%、アクリル酸収率77%であった。

【0035】実施例3

触媒(1)を原料ガス入口側に500mm、触媒(2)を反応ガス出口側に500mm充填した以外は実施例1と同様にして酸化反応を行った。反応温度315℃の条件下において、プロピレン転化率93.5%、アクリル酸収率74.5%の値を得た。

【0036】実施例4

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(3)、触媒(2)の代わりに触媒(4)を用いた以外は実施例

1と同様に酸化反応を行った。

【0037】反応温度310℃の条件下において、プロピレン転化率96%、アクリル酸収率78%の値を得た。さらに、この反応を2000時間継続させたところ、反応温度310℃にてプロピレン転化率95.8%、アクリル酸収率78%であった。

【0038】実施例5

実施例1において、触媒(1)の代わりに、触媒(1)の粒径を3mmにした以外は触媒(1)と同一の組成を有する触媒(1')を用いた以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。

【0039】反応温度310℃の条件下において、プロピレン転化率94%、アクリル酸収率75%の値を得た。

【0040】実施例6~10

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(5)、(7)、(9)、(11)または(13)を用い、触媒(2)の代わりに触媒(6)、(8)、(10)、(12)または(14)を用いた以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表1に示す。

【0041】実施例11~15

実施例4において、触媒(3)と触媒(4)との混合比率を表2に示すように変更した以外は実施例4と同様に酸化反応を行った。結果を表2に示す。

【0042】実施例16~17

実施例1において、触媒(1)と触媒(2)との混合比率を表3に示すように変更した以外は実施例1と同様に酸化反応を行った。結果を表3に示す。

【0043】

【表1】

実施例	前段触媒	後段触媒	プロピレン転化率 (モル%)	アクリル酸収率 (モル%)
6	触媒(5)	触媒(6)	93.5	73.8
7	触媒(7)	触媒(8)	95.8	76.7
8	触媒(9)	触媒(10)	94.1	45.8
9	触媒(11)	触媒(11)	96.4	77.5
10	触媒(13)	触媒(12)	97.5	78.2

【0044】

【表2】

実施例	混合比 (容量)		反応温度 (°C)	プロピレン 転化率 (モル%)	アクリル酸 収率 (モル%)
	前段触媒	後段触媒			
11	8	1	310	97.8	75.6
12	5	1	310	96.2	76.2
13	3	1	310	94.2	74.8
14	2	1	310	93.4	74.2
15	0.8	1	310	90.4	72.3

【0045】

【表3】

実施例	混合比 (容量)		反応温度 (°C)	プロピレン 転化率 (モル%)	アクリル酸 収率 (モル%)
	前段触媒	後段触媒			
16	12	1	310	98.0	52.0
17	1	10	310	76.5	51.5

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA02 BA02B BA03B BB06B
 BC02B BC03B BC05B BC06B
 BC09B BC10B BC11B BC12B
 BC13B BC16B BC19B BC21B
 BC22B BC25B BC26B BC31B
 BC35B BC43B BC50B BC51B
 BC54B BC55B BC59B BC60B
 BC62B BC66B BC67B BC68B
 BD05B BD07B CB17 CB74
 DA05 EA02Y EB18Y EC02Y
 EE09
 4H006 AA02 AC46 BA02 BA05 BA06
 BA07 BA08 BA09 BA10 BA11
 BA12 BA13 BA14 BA16 BA19
 BA20 BA21 BA27 BA30 BA33
 BA35 BA82 BC10 BC13 BC32
 BD70 BE30 BS10
 4H039 CA65 CC30